

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
Please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-138022

(P2002-138022A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
A 6 1 K	7/06	A 6 1 K	7/06
	7/075		7/075
	7/08		7/08
	7/09		7/09
	7/11		7/11

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-328478 (P2000-328478)	(71) 出願人	000147213 株式会社成和化成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号
(22) 出願日	平成12年10月27日 (2000. 10. 27)	(72) 発明者	吉岡 正人 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成内
		(72) 発明者	安達 敬 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成内
		(72) 発明者	内田 咲子 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛髪化粧料および毛髪処理法

(57) 【要約】

【課題】 毛髪に艶、潤い、はりを付与し、枝毛を防止し、毛髪表面をなめらかにして滑りや櫛通り性を改善し、毛髪からの水分の揮散を抑えて毛髪の水分保持性を向上させる毛髪化粧料および毛髪の処理方法を提供する。

【解決手段】 ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物の1種以上とを組成物比で5:1~1:1の範囲内で水溶液中で縮合させて得られるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合体組成物を含有させて毛髪化粧料を構成し、その毛髪化粧料を毛髪に塗布後加熱処理する。加熱温度は50℃~200℃が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物の1種以上とを組成比で5:1~1:1の範囲内で水溶液中で縮合させて得られるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を含有することを特徴とする毛髪化粧料。

【請求項2】 シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の含有量が0.05~30重量%である請求項1に記載の毛髪化粧料。

【請求項3】 ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物の1種以上とを組成比で5:1~1:1の範囲内で水溶液中で縮合させて得られるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を含有する毛髪化粧料を毛髪に塗付し、加熱して整髪することを特徴とする毛髪処理法。

【請求項4】 加熱温度が50℃~200℃である請求項3に記載の毛髪処理法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、毛髪化粧料および毛髪処理法に関し、さらに詳しくは、毛髪に艶、潤い、はりを付与し、枝毛を防止し、毛髪表面をなめらかにして滑りや櫛通り性を改善し、毛髪からの水分の揮散を抑えて毛髪の水分保持能を向上させる毛髪化粧料およびその化粧料を使用した毛髪処理法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、シャンプー、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント剤、ヘアクリーム、パーマメントウェーブ用剤、染毛剤、整髪料などの毛髪化粧料に、蛋白質加水分解物（加水分解ペプチド）とシリコンオイルとを併用して配合することが行われてきた。これは、シリコンオイルの有する優れた伸展性、毛髪への艶・光沢の付与作用、毛髪への撥水性の付与による保護作用などと、加水分解ペプチドが有する毛髪への収着作用、造膜による保護作用や保湿作用などを発揮させようとするためであった。

【0003】しかしながら、シリコンオイルは、本来、親油性物質であり、加水分解ペプチドは、本来、親水性物質であるため、これらは相溶しにくく、水溶性の毛髪化粧料にシリコンオイルを配合する際には、乳化剤によってシリコンオイルが分離しないようにする必要があった。また、毛髪処理時に、先にシリコンオイルと接触した部分には加水分解ペプチドが付着しにくく、その逆に、先に加水分解ペプチドが接触した部分にはシリコンオイルが付着しにくく、両者の特性を充分に発揮させることができないという問題があった。

【0004】そのため、本発明者らは、アミノ酸側鎖の

アミノ基を含むペプチドのアミノ基にケイ素原子をただ一つ含む官能基が共有結合したシリル化ペプチドを開発し、それを毛髪化粧料に配合することで、上記の問題を解決することを計ってきた（例えば、特開平8-81338号公報、特開平8-81339号公報、特開平8-133934号公報、特開平8-157344号公報など）。

【0005】しかしながら、上記公報中で使用されたシリル化ペプチドはペプチド鎖に結合するシリル基が少ないため、加水分解ペプチドによる毛髪の保護作用や保湿性の付与作用は発揮されるものの、撥水性の付与、伸展性やなめらかさの付与作用という点ではシリコンオイルに劣るという問題があった。

【0006】また、加水分解ペプチドは毛髪に保湿性を付与する作用は有するが、毛髪への収着量が多すぎると毛髪にごわつき感を与えることがあるため毛髪化粧料への配合量が限られ、毛髪をヘアードライヤーなどで長時間熱風乾燥したり、毛髪が極度な低湿度下に長時間曝されるなどの条件下では、毛髪に収着した加水分解ペプチドが乾燥し、さらに毛髪中の水分も失われ、その効果を充分に発現することができないという問題もあった。

【0007】そこで、本発明者らは、このシリル化ペプチドと加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基を少なくとも2個生じるシラン化合物を水溶液中で縮合させたシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を製造し（特開平11-286550号公報、特開2000-007785号公報）、シリル化ペプチドの欠点である伸展性やなめらかさの付与作用の改善を計ってきた。

【0008】しかしながら、このシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は伸展性やなめらかさの付与作用には優れるが、水に難溶~不溶で透明化粧料には配合しにくいという問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、毛髪に艶、潤い、はりを付与し、枝毛を防止し、毛髪表面をなめらかにして滑りや櫛通り性を改善し、毛髪からの水分の揮散を抑えて毛髪の水分保持能を向上させることができる毛髪化粧料およびそれを用いた毛髪処理法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物の1種以上とを組成比で5:1~1:1の範囲内で水溶液中で縮合させて得られるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は水溶性を有し、それを毛髪化粧料に含有させるときには、毛

髪に艶、潤い、はりを付与し、枝毛を防止し、毛髪表面をなめらかにして滑りや櫛通り性を改善する効果を有し、しかも、その毛髪化粧料を毛髪に塗付後に毛髪を加熱処理するときには、毛髪に艶、潤い、はりを付与し、枝毛を防止し、毛髪表面をなめらかにして滑りや櫛通り性を改善する効果が一層顕著に発現され、毛髪上に強固な被膜が形成され、毛髪からの水分の揮散を抑えて毛髪の水分保持能を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、上記シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物のペプチド部分の収着作用で毛髪に収着し、毛髪を保護し、毛髪に艶や潤いを付与するが、この毛髪を加熱することによってシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物のシリル基のケイ素原子に直結する水酸基同士が結合し、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物がさらに高分子化して、より強固でかつなめらかな被膜を毛髪上に形成し、毛髪に艶やはりを付与し、毛髪の表面をなめらかにして滑りや櫛通り性を改善し、枝毛の発生を防止する効果が一層発揮される。また、毛髪上に形成されるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物が高分子化した被膜が、毛髪内部から

の水分の揮散を抑えて毛髪の水分保持能を向上させる。

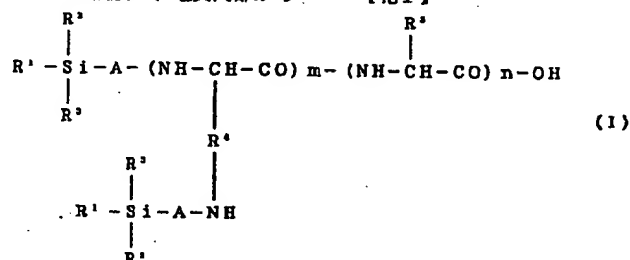
【0012】

【発明の実施の形態】本発明の毛髪化粧料は、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を含有するものであればその形態に係わりなく各種のものを対象とすることができ、その具体例としては、例えば、シャンプー、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント、ヘアクリーム、パーマネントウェーブ用剤、染毛剤、染毛料、整髪料、毛髪セット剤などが挙げられる。

【0013】本発明の毛髪化粧料に含有するシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は、ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物の1種以上とを組成比で5:1~1:1の範囲内で水溶液中で縮合させて得られるものであるが、ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドとしては、その合成時からケイ素原子に直結する2個以上の水酸基を有し、下記の一般構造式(I)

【0014】

【化1】

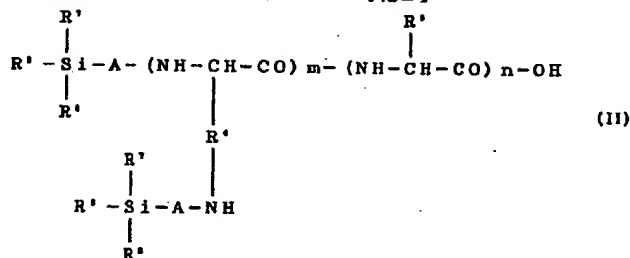


【0015】【式中、R¹、R²、R³のうち少なくとも2個は水酸基で、残りは炭素数1~3のアルキル基を示し、R⁴は側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸の末端アミノ基を除く側鎖の残基を示し、R⁵はR⁴以外のアミノ酸側鎖を示し、Aは結合手で-CH₂、-、-(CH₂)₂、-および-(CH₂)₃OCH₂CH(OH)CH₂-よりなる群から選ばれる少なくとも

も1種の基を表し、mは0~500、nは0~500、m+nは1~500である(ただし、mおよびnはアミノ酸の数を示すのみで、アミノ酸配列の順序を示すものではない)で表される状態で得られるものと、下記の一般構造式(II)

【0016】

【化2】



【0017】【式中、R⁶~R⁸はそれぞれ水酸基、アルコキシ基、ハロゲン基、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表し、R⁶~R⁸は同一でもよく、それぞれ異なってもよいが、R⁶~R⁸のうち少なくとも

も2個はアルコキシ基またはハロゲン基であり、R⁶、R⁷、A、mおよびnは前記一般構造式(I)に同じであるで表されるシラン化合物を加水分解して得られるものとがあり、上記一般構造式(I)および一般構造式

(II) で表されるシリル化ペプチドは、特開平8-59424号公報、特開平8-67608号公報、特開平7-223921号公報、特開平7-228508号公報などに開示の方法で水溶液中で容易に合成できる。

【0018】上記一般構造式(I)および一般構造式(II)で表されるシリル化ペプチドにおいて、 R^4 は側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸の末端アミノ基を除く側鎖の残基であるが、上記のような側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸としては、例えば、リシン、アルギニン、ヒドロキシリシンなどが挙げられる。また、 R^5 は R^4 以外のアミノ酸側鎖を示すが、そのようなアミノ酸としては、例えば、グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン、セリン、トレオニン、バリン、メチオニン、ロイシン、イソロイシン、チロシン、フェニルアラニン、プロリン、ヒドロキシプロリンなどが挙げられる。

【0019】一般構造式(I)および一般構造式(II)で表されるシリル化ペプチドにおいて、 m は0~500、好ましくは0より大きく200以下($0 < m \leq 200$)、より好ましくは0より大きく50以下($0 < m \leq 50$)、さらに好ましくは0より大きく10以下($0 < m \leq 10$)であり、 n は0~500、好ましくは0より大きく200以下($0 < n \leq 200$)、より好ましくは1~100、さらに好ましくは2~40であり、 $m+n$ は1~500、好ましくは1~200、より好ましくは2~100、さらに好ましくは3~50である。

【0020】すなわち、 m が上記範囲より大きくなると、側鎖のアミノ基に結合するシリル官能基が増え、ペプチド本来の毛髪への収着作用が減少し、 n が上記範囲より大きくなると、ペプチド部分に対するシリル官能基部分の割合が少なくなると、シリル官能基部分が有する特性を十分に発揮することができなくなり、 $m+n$ が上記範囲より大きくなると、ペプチドとしての毛髪への収着性や浸透性が低分子量のペプチドに比べて減少する上に、保存中に凝集しやすくなり、保存安定性が低下する。なお、上記の m 、 n や $m+n$ は、理論的には整数であるが、ペプチド部分が後述するような加水分解ペプチドである場合は、該加水分解ペプチドが分子量の異なるものの混合物として得られるため、測定値は平均値になる。

【0021】上記一般構造式(I)および一般構造式(II)で表されるシリル化ペプチドに使用されるペプチド類にはアミノ酸、ペプチドなどが含まれ、アミノ酸としては、例えば、アラニン、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、チロリン、 $R^{10}pSi(OH)qY(4-q-p)$

〔式中、 p は0から2の整数で、 q は2から4の整数、 $p+q \leq 4$ で、 R^{10} は炭素原子がケイ素原子に直接結合する有機基または水素原子であり、 p 個の R^{10} は同じでもよく、異なってもよい。($4-q-p$)個の Y は

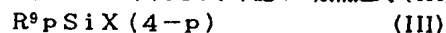
シン、セリン、トレオニン、メチオニン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、シスチン、システイン、システイン酸、トリプトファン、ヒドロキシプロリン、ヒドロキシリシン、 O -ホスホセリン、シトルリンなどが挙げられる。

【0022】上記ペプチドとしては、天然ペプチド、合成ペプチド、タンパク質(蛋白質)を酸、アルカリ、酵素またはそれらの併用で部分加水分解して得られる加水分解ペプチドなどが挙げられる。

【0023】天然ペプチドとしては、例えば、グルタチオン、バシトラシンA、インシュリン、グルカゴン、オキシトシン、バソプレシンなどが挙げられ、合成ペプチドとしては、例えば、ポリグリシン、ポリリシン、ポリグルタミン酸、ポリセリンなどが挙げられる。

【0024】加水分解ペプチドとしては、例えば、コラーゲン(その変成物であるゼラチンも含む)、ケラチン、絹フィブロイン(シルク)、セリシン、カゼイン、コンキオリン、エラスチン、鶏、あひるなどの卵の卵黄タンパク(蛋白)、卵白タンパク、大豆タンパク、小麦タンパク、トウモロコシタンパク、米(米糠)タンパク、ジャガイモタンパクなどの動植物由来のタンパク、あるいは、サッカロミセス属、カンディダ属、エンドミコプシス属の酵母菌や、いわゆるビール酵母、清酒酵母といわれる酵母菌より分離した酵母タンパク、キノコ類(担子菌)より抽出したタンパク、クロレラより分離したタンパクなどの微生物由来のタンパクを酸、アルカリ、酵素またはそれらの併用で部分的に加水分解して得られるペプチドが挙げられる。

【0025】本発明の毛髪化粧料に含有するシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は、上記一般構造式(I)または一般構造式(II)で表されるシリル化ペプチドの1種以上に、加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物の1種以上を縮重合させて得られるが、このように加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物としては、例えば、下記の一般構造式(III)



〔式中、 p は0から2の整数で、 R^9 は炭素原子がケイ素原子に直接結合する有機基または水素原子であり、 p 個の R^9 は同じでもよく、異なってもよい。($4-p$)個の X は水酸基、アルコキシ基およびハロゲン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の基である〕で表されるシラン化合物が挙げられ、このシラン化合物は加水分解によって下記の一般構造式(IV)



アルコキシ基およびシロキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の基である〕で表されるシラン化合物になる。なお、上記一般構造式(III)および(IV)における p 、($4-p$)、 q 、($4-q-p$)は下付け文字で

ある。

【0026】このような一般構造式 (III) で表されるシラン化合物の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクロキシアロピルトリメトキシシラン、3-メタクロキシアロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノアロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノアロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノアロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノアロピルトリメトキシシラン、3-クロロアロピルトリメトキシシラン、3-クロロアロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトアロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシアロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシアロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルオクタデシル〔3-(トリメトキシシリル)アロピル〕アンモニウムクロライド、3-(トリメトキシシリル)アロピルポリオキシエチレン(10)エーテル、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクロキシアロピルトリエトキシシラン、3-メタクロキシアロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノアロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノアロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノアロピルトリエトキシシラン、3-クロロアロピルトリエトキシシラン、3-クロロアロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシアロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートアロピルトリエトキシシラン、メチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、3-クロロアロピルメチルジクロロシランなど、および、N-(2-アミノエチル)-3-アミノアロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノアロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノアロピルトリメトキシシラン、3-クロロアロピルトリメトキシシラン、3-クロロアロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトアロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシアロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシアロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクロキシアロピルトリエトキシシラン、3-メタクロキシアロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノアロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノアロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノアロピルトリ

エトキシシラン、3-クロロアロピルトリエトキシシラン、3-クロロアロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシアロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートアロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤に、蛋白質、アルキル基、ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシアロピレンエーテル、アクリル系ポリマー、ポリエステル、樹脂酸、染料、紫外線吸収剤、防腐剤、抗菌剤、アルキルアンモニウム、芳香環などを結合させたものなどが挙げられる。

【0027】つぎに、ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドと、加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物との縮重合反応について説明するが、その説明にあたり、上記ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドとしては一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドまたは一般構造式 (II) で表されるシリル化ペプチドを代表させて説明し、加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物としては一般構造式 (III) で表されるシラン化合物を代表させて説明する。

【0028】上記一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドと一般構造式 (III) で表されるシラン化合物との反応は、例えば、まず、上記一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドの水溶液を塩酸や硫酸で酸性側に調整するか、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液で塩基性側に調整し、その中に一般構造式 (III) で表されるシラン化合物を滴下することにより、上記シラン化合物のアルコキシ基やハロゲン基などが加水分解してケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有する一般構造式 (IV) で表されるシラン化合物になり、その後、中和することによって、一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドの水酸基と一般構造式 (IV) で表されるシラン化合物の水酸基とが縮重合して共重合組成物が得られる。上記のように、一般構造式 (III) で表されるシラン化合物から一般構造式 (IV) で表されるシラン化合物への加水分解は、一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドとの縮重合時に行われるので、上記一般構造式 (III) で表されるシラン化合物の加水分解を上記縮重合系とは別の系で行う必要はない。

【0029】また、一般構造式 (II) で表されるシリル化ペプチドは、前記のように、加水分解によって一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドになるものであるが、反応に際しては、この一般構造式 (II) で表されるシリル化ペプチドを用いる場合は、一般構造式 (II) で表されるシリル化ペプチドの水溶液を塩酸や硫酸で酸性側に調整するか、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液で塩基性側に調整すると、シリル基に結合するアルコキシ基やハロゲン基が加水分解を起こして水酸基になり、一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドになるため、その後は上記と同様にその中に上記一

一般構造式 (III) で表されるシラン化合物を滴下することにより、上記一般構造式 (III) で表されるシラン化合物のアルコキシ基やハロゲン基などが加水分解して一般構造式 (IV) で表されるシラン化合物になり、その後、中和することによって、シリル化ペプチドの水酸基と一般構造式 (IV) で表されるシラン化合物の水酸基とが縮重合して共重合組成物が得られる。上記のように、一般構造式 (II) で表されるシリル化ペプチドを用いる場合も、その加水分解は酸性側に調整するか、または塩基性側に調整することによって行うことができるので、一般構造式 (II) で表されるシリル化ペプチドから一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドへの加水分解も、上記のシリル化ペプチドと一般構造式 (III) で表されるシラン化合物とを縮重合させるときの反応系と同じ系で行うことができ、別の系で行う必要はない。

【0030】加水分解反応は、一般に pH 2~3 で良好に進行するが、一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドによっては酸性側で不溶物が生じやすいものがあり、その際には pH 10~11 で行うのが好ましい。一般構造式 (III) で表されるシラン化合物としてアルコキシシラン化合物を用いるときは pH 調整は該シラン化合物の滴下前のみでよいが、一般構造式 (III) で表されるシラン化合物としてハロゲン化シラン化合物を用いて塩基性側で反応する場合は反応中に pH が下がるので、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液などを添加して pH を 10~11 に保つ必要がある。また、一般構造式 (III) で表されるシラン化合物としてアミノシラン化合物を用いて酸性側で反応する場合は反応中に pH が上がるので、希塩酸や希硫酸などを添加して pH を 2~3 に保つ必要がある。

【0031】反応温度は低すぎると反応が進行しにくく、高すぎると上記一般構造式 (III) で表されるシリル化合物のアルコキシ基やハロゲン基が急激に加水分解するので、30~60℃が好ましい。また、反応時間は、反応量によっても異なるが、上記一般構造式 (III) で表されるシラン化合物を 30分~2時間かけて滴下し、その後 1~6時間攪拌を続けるのが好ましい。

【0032】加水分解反応の終了時点では、反応溶液が酸性または塩基性のため一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドや一般構造式 (III) で表されるシラン化合物は解離しているので、反応溶液が酸性側の場合は水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液を添加し、反応溶液が塩基性側の場合は希塩酸や希硫酸などの酸水溶液を添加し攪拌して溶液を中和する。この中和によって縮重合が進み目的とするシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物が得られるが、中和後の攪拌は 2~20時間程度が好ましい。

【0033】本発明の毛髪化粧料に含有するシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は上記のように製造されるが、水酸基を 2個以上有するシリル化ペプチドと

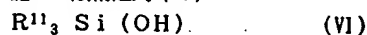
水酸基を 2個以上生じるシラン化合物の反応に際して、反応割合を組成比で、シリル化ペプチド：シラン化合物 = 5 : 1~1 : 1 の範囲内で反応させる。これは、シリル化ペプチドに対するシラン化合物の反応割合が組成比で 5 : 1 以下では、シリル化ペプチドとシラン化合物の縮重合が進みにくく、被膜形成能が低下するためであり、逆にシラン化合物の反応割合が組成比で 1 : 1 以上になると、生じるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の水溶性が乏しくなり、水溶性透明化粧料に配合しにくくなるからである。

【0034】上記のようにして得られたシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物はそのまま毛髪化粧料に使用できるが、共重合組成物の末端のシリル基には水酸基が残っているので、さらに加水分解によって水酸基が 1個生じるシラン化合物を付加させてもよい。

【0035】そのような加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が 1個生じるシラン化合物としては、例えば、下記の一般構造式 (V)



〔式中、3個の R^{11} は炭素原子がケイ素原子に直接結合する有機基であり、3個の R^{11} は同じでもよく、異なってもよい。Z は水酸基、アルコキシ基、ハロゲン基、カルボキシ基およびアミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも 1種の基である〕で表されるシラン化合物が挙げられ、このシラン化合物は加水分解によって下記の一般構造式 (VI)



〔式中、3個の R^3 は炭素原子がケイ素原子に直接結合する有機基であり、3個の R^{11} は同じでもよく、異なってもよい〕で表されるシラン化合物になる。

【0036】このような一般構造式 (V) で表されるシラン化合物の具体例としては、例えば、ジメチルビニルクロロシラン、n-ブチルジメチルクロロシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン、tert-ブチルジフェニルクロロシラン、オクタデシルジメチルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、トリ-n-ブチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリ-n-プロピルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、トリメチルシリルアイオダイド、ジメチルエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシランなどが挙げられる。

【0037】また、このほかに、ヘキサメチルジシランやヘキサメチルジシロキサンのようなケイ素原子を 2個有するシリル化合物も、加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が 1個生じるので使用することができる。

【0038】このようなシラン化合物は一般構造式 (V) から明らかなように、ケイ素原子に直結する反応

基が一つであるため、それを加水分解して得られる一般構造式 (VI) で表されるシラン化合物は、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物中に存在する水酸基と反応して、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物中の水酸基を減少させ、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物が保存中に縮重合するのを防止する。すなわち、この一般構造式 (V) で表されるシラン化合物を加水分解して得られる一般構造式 (VI) で表されるシラン化合物を反応させることによって、保存安定性のよいシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物にすることができる。また、上記一般構造式 (I) で表されるシリル化ペプチドと上記一般構造式 (III) で表されるシラン化合物との反応において、溶液を中和して縮重合反応させる工程中に上記一般構造式 (V) で表されるシラン化合物を反応させると、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の分子量をコントロールすることができる。

【0039】シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物と一般構造式 (V) で表されるシラン化合物との反応は、例えば、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の水溶液中に一般構造式 (V) で表されるシラン化合物を滴下することにより、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の水酸基に一般構造式 (VI) で表されるシリル化合物の水酸基が結合する。

【0040】ただし、上記一般構造式 (V) で表されるシラン化合物においてZがハロゲン基のシラン化合物は加水分解性がよいので、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物水溶液中に上記一般構造式 (V) で表されるシラン化合物を直接滴下することによって上記反応は進行するが、上記一般構造式 (V) で表されるシラン化合物でZがアルコキシ基のものや、ヘキサメチルジシロキサンなどのケイ素原子が2個のシラン化合物では反応性がやや低いため、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物水溶液のpHを2~3に調整しておき、それらのシラン化合物を滴下する必要がある。

【0041】シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物と上記一般構造式 (V) で表されるシラン化合物との反応温度は30~60℃が好ましい。また、反応時間は、反応量によっても異なるが、一般構造式 (V) で表されるシラン化合物の滴下に30分~2時間、その後の攪拌は1~6時程度が好ましい。

【0042】攪拌終了後、反応溶液を水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液中で中和し、さらに2~10時間程度攪拌を続けて反応を完了させることによって、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物が得られる。

【0043】前記の中和反応終了後、反応液はpHを調整した後、液体のままあるいは粉末化して毛髪化粧料に使用され、また、必要に応じて、イオン交換樹脂、透析膜、電気透析、ゲルろ過、限外ろ過などによって精製し

た後、液体のままあるいは粉末化して使用に供される。

【0044】上記の反応によって得られるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は、次の組成式、

$$(R^{12}R^{13}R^{14}SiO_{1/2})_a (R^{15}R^{16}SiO)_b (R^{17}SiO_{3/2})_c (SiO_2)_d (R^{18}O_{1/2})_e$$

〔式中R¹¹~R¹⁷はケイ素原子に直接炭素原子が結合する有機基であり、R¹⁵~R¹⁷のうち少なくとも一つは結合手A (結合手Aは-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₃OCH₂CH(OH)CH₂-, -(CH₂)₃S-, -(CH₂)₃NH-または-(CH₂)₃OCOCH₂CH₂-などの基を示す) を介してペプチドを結合するシリル化ペプチドからシリル官能基部分を除いた残基で、残りは水素原子、炭素数1~18のアルキル基、フェニル基または結合手C (結合手Cは結合手Aに同じ) を介してシリル官能基に結合し得る化合物のシリル官能基部分を除いた残基を表し、それぞれ異なっているいてもよく、また同じでもよく、R¹⁸は水素原子または低級アルキル基を表す。a、b、c、d、eはそれぞれ0以上の整数で、2 ≤ b+c+d かつ a+e ≤ c+2d+2 を満たす数を示す〕で表される。

【0045】本発明のシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を含有する毛髪化粧料としては、上記のシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を含有するものであればいずれも対象となり、その形態を問わず、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は、単独で用いても2種類以上を併用してもよい。そして、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の毛髪化粧料中での含有量としては、毛髪化粧料の種類によっても多少異なるが、0.05~30重量%が好ましく、0.5~20重量%がより好ましい。

【0046】すなわち、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の含有量が上記範囲より少ない場合は、毛髪上に付着するシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の量が少ないため、毛髪に艶や潤いを付与したり、毛髪を保護したり、櫛通り性を改善する効果が充分には得られないおそれがあり、逆に、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の含有量が上記範囲以上では、毛髪がごわついたり、高湿度下では毛髪がべたついたりするおそれがある。

【0047】また、本発明の毛髪処理法で使用する毛髪化粧料としては、上記のシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を含有するものであればいずれも対象となり、その形態、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の種類やその含有量を問わない。しかし、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の含有量が極端に少ない毛髪化粧料の場合には、毛髪上に付着するシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の量が少いため、加熱処理によるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の高分子化があまり起こらず、従って、毛髪に艶や潤いを付与したり、毛髪を保護したり、櫛通

り性を改善する効果が充分に発現しなくなるため、本発明の効果を発現させるには、毛髪化粧料の毛髪への塗付回数を増やす必要があり、毛髪処理が煩雑になりかつ時間を要するようになる。また、逆にシリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物の含有量が極端に多い毛髪化粧料の場合は、加熱重合によるシリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物の高分子化が進みすぎて毛髪がごわつき、整髪性が悪くなるおそれがある。

【0048】そのため、本発明の毛髪処理法に使用する毛髪化粧料中のシリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物の含有量としては、毛髪化粧料の種類によっても多少異なるが、0.05~30重量%が好ましく、0.5~20重量%がより好ましい。そして、シリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物を含有する毛髪化粧料中のシリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物は、単独で用いられたものであってもよいし、また、2種類以上併用されたものであってもよい。

【0049】本発明の毛髪化粧料は、従来の各種毛髪化粧料に上記のケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシリル化合物の1種以上とを組成比で5:1~1:1の範囲内で縮合させて得られるシリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物を含有させることによって構成されるが、本発明の効果を損なわない範囲で、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性ポリマー、両性ポリマー、アニオン性ポリマー、増粘剤、動植物抽出物、ポリサッカライドまたはその誘導体、動植物および微生物由来の蛋白質の加水分解ペプチドやその誘導体、湿潤剤、低級アルコール類、高級アルコール類、アミノ酸、油脂類、シリコンオイル類、各種染料や顔料、防腐剤、香料などを添加することができる。

【0050】また、本発明の毛髪処理法は、上記のようなシリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物を含有する毛髪化粧料を毛髪に塗布し、シャンプー、ヘアリンス、パーマメントウェーブ用剤、染毛剤などの毛髪への使用後に洗い流すタイプの毛髪化粧料では洗い流した後（ただし、シリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物は、そのペプチド部分の毛髪への収着作用により、毛髪に収着して毛髪上に留まっている）、また、ヘアトリートメント剤、ヘアクリーム、整髪料、毛髪セット剤などの洗い流さないタイプの毛髪化粧料では毛髪に使用後に、ヘアードライヤー、毛髪用加熱こて、毛髪加熱用ヒーターなどの加熱器具によって毛髪を加熱することによって行われるが、それらの毛髪用加熱器具は、家庭用、ヘアサロンなどでの業務用などの機種、形態を問わない。

【0051】毛髪の加熱処理温度は50℃~200℃が好ましく、60℃~180℃がより好ましい。これは、

毛髪の加熱処理温度が上記範囲より低い場合は、シリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物が充分に重合せず、従って、毛髪上に強固な被膜が形成されず、毛髪に艶、潤い、はりを付与したり、枝毛を防止して毛髪の櫛通り性を改善する効果が充分に発揮されないおそれがあり、また、毛髪の加熱処理温度が上記範囲より高い場合は、毛髪が加熱によって損傷を受けるおそれがあることに基づいている。

【0052】

【発明の効果】本発明の毛髪化粧料は、ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシリル化合物の1種以上とを組成比で5:1~1:1の範囲内で縮合させて得られるシリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物を含有し、毛髪に艶、潤い、はりを付与し、枝毛を防止し、毛髪表面をなめらかにして滑りや櫛通り性を改善する。そして、本発明の毛髪化粧料を毛髪に塗付後に毛髪を50℃~200℃で加熱するときには、シリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物のシリル基のケイ素原子に直結する水酸基同士が結合し、シリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物が高分子化して、毛髪に艶、潤い、はりを付与し、枝毛を防止し、毛髪表面をなめらかにして滑りや櫛通り性を改善する効果が一層顕著に発現され、毛髪上に強固な被膜が形成され、毛髪からの水分の揮散を抑えて毛髪の水分保持能を向上させることができる。

【0053】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例の説明に先立ち、実施例で使用するシリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物の製造例を参考例として記す。また、実施例中で行う毛髪のはりの評価、毛髪表面のなめらかさの評価、毛髪の水分保持能の測定、毛髪セット剤やパーマメントウェーブ用剤の毛髪のウェーブ効率やウェーブ保持率の測定などの方法について説明する。

【0054】参考例1

シリル化加水分解コラーゲンとメチルトリエトキシシランおよびテトラエトキシシランの加水分解物との共重合組成物（当量比=1:0.7:0.2当量）の製造

【0055】300mlのビーカーに、あらかじめシリル化加水分解コラーゲン（N-[2-ヒドロキシ-3-(3'-メチルジヒドロキシシリル)プロポキシ]プロピル加水分解コラーゲン）（加水分解コラーゲンの数平均分子量は約1500）の10%水溶液200gと18%塩酸5.0gを入れておき、シリル化加水分解コラーゲンに対して0.7当量のメチルトリエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-13（商品名）〕1.38gと0.2当量のテトラエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-04（商品名）〕0.46gを加えた後、マグ

ネチェックスターラーで55℃で3時間攪拌した。つぎに、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム水溶液4.8gを滴下してpHを6.5に調整し、さらに、55℃で16時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を濾過して不溶物を除いた後、水を加えて固形分濃度が10%になるように調整し、ついで、80℃で1時間加熱滅菌後除菌濾過を行い、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を205.5g得た。

〔ゲル濾過分析条件〕

分析カラム：東ソー(株)製 TSKgel G3000SW (7.5mm I
D×30cm)

溶離液：0.1Mリン酸緩衝液(pH6.8)+0.3MNaCl水溶液

溶出速度：0.9ml/min

検出器：UV検出器、280nm

標準試料： γ -グロブリン (MW155,000)

牛血清アルブミン (MW 67,000)

オボアルブミン (MW 45,000)

β -ラクトグロブリン (MW 37,000)

チトクロームC (MW 12,000)

アプロチニン (MW 6,500)

【0058】また、得られた共重合組成物およびその原料であるシリル化加水分解コラーゲンをそれぞれFT-IRで分析して比較したところ、共重合組成物では1250cm⁻¹付近のSi-CH₃に起因すると思われるピーク増強され、また、Si-Oに起因すると考えられる1100cm⁻¹付近のピークが検出され、共重合組成物がSi-O-Si結合を有していることが確認された。

【0059】参考例2

シリル化加水分解小麦タンパクとメチルトリエトキシシランの加水分解物との共重合組成物(当量比=1:0.2)の製造

【0060】300mlのビーカーに、あらかじめシリル化加水分解小麦タンパク(N-(2-ヒドロキシ-3-(3'-トリヒドロキシシリル)プロポキシ)プロピル加水分解小麦タンパク)(加水分解小麦タンパクの数平均分子量は約750)の20%水溶液100gと18%塩酸10gを入れておき、シリル化加水分解小麦タンパクに対して0.2当量のメチルトリエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-13(商品名)〕0.75gを加えた後、マグネチックスターラーで55℃で2時間攪拌した。つぎに、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム水溶液9.8gを滴下してpHを6.5に調整し、さらに、55℃で16時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を濾過して不溶物を除いた後、水を加えて固形分濃度が20%になるように調整し、ついで、80℃で1時間加熱滅菌後除菌濾過を行い、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を102.5g得た。

【0061】得られた共重合組成物および原料のシリル化加水分解小麦タンパクを上記参考例1と同じ条件でゲル濾過分析を行ったところ、得られた共重合組成物で

【0056】得られた共重合組成物および原料のシリル化加水分解コラーゲンを下記の条件でゲル濾過分析を行ったところ、原料のシリル化加水分解コラーゲンのゲル濾過分子量約20000のピークが減少し、ゲル濾過分子量約85000付近に大きなピークが認められ、シリル化加水分解コラーゲンとシラン化合物が共重合していることが確認された。

【0057】

は、原料のシリル化加水分解小麦タンパクのゲル濾過分子量約11000のピークが減少し、ゲル濾過分子量約60000付近に別なピークが認められ、シリル化加水分解小麦タンパクとシラン化合物が共重合していることが確認された。

【0062】また、得られた共重合組成物およびその原料であるシリル化加水分解小麦タンパクをそれぞれFT-IRで分析して比較したところ、共重合組成物では1250cm⁻¹付近のSi-CH₃に起因すると思われるピークが増強され、また、Si-Oに起因すると考えられる1100cm⁻¹付近のピークが検出され、共重合組成物がSi-O-Si結合を有していることが確認された。

【0063】参考例3

シリル化加水分解ケラチンとジメチルジエトキシシランおよびテトラエトキシシランの加水分解物との共重合組成物(当量比=1:0.3:0.2)の製造

【0064】300mlのビーカーに、あらかじめシリル化加水分解ケラチン(N-(2-ヒドロキシ-3-(3'-メチルジヒドロキシシリル)プロポキシ)プロピル加水分解ケラチン)(加水分解ケラチンの数平均分子量は約1000)の78.0gと精製水122.0gおよび18%塩酸10.3gを入れておき、シリル化加水分解ケラチンに対して0.3当量のジメチルジエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-22(商品名)〕1.64gと0.2当量のテトラエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-04(商品名)〕1.56gを加えた後、マグネチックスターラーで60℃で2時間攪拌した。つぎに、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム水溶液10.0gを滴下してpHを6.5に調整し、さら

に、60℃で16時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を透析用セロファンチューブに入れ、水道水流水中で12時間透析を行って脱塩した。脱塩処理液を減圧濃縮し、濾過により不溶物を除いた後、水を加えて固形分濃度が20%になるように調整し、ついで、80℃で1時間加熱滅菌後除菌濾過を行い、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を61.5g得た。

【0065】得られた共重合組成物および原料のシリル化加水分解ケラチンを上記参考例1と同じ条件でゲル濾過分析を行ったところ、得られた共重合組成物では、原料のシリル化加水分解ケラチンのゲル濾過分子量約12000のピークが減少し、ゲル濾過分子量約52000付近に別なピークが認められ、シリル化加水分解ケラチンとシラン化合物が共重合していることが確認された。

【0066】また、得られた共重合組成物およびその原料であるシリル化加水分解ケラチンをそれぞれFT-IRで分析して比較したところ、共重合組成物では1250 cm^{-1} 付近のSi-CH₃に起因すると思われるピークが増強され、また、Si-Oに起因すると思われる1100 cm^{-1} 付近のピークが検出され、共重合組成物がSi-O-Si結合を有していることが確認された。

【0067】参考例4

シリル化加水分解シルクとメチルトリエトキシシランおよびテトラエトキシシランの加水分解物との共重合組成物(当量比=1:0.6:0.2)の製造

【0068】300mlのビーカーに、あらかじめシリル化加水分解シルク(N-[2-ヒドロキシ-3-(3'-メチルジヒドロキシシリル)プロポキシ]プロピル加水分解シルク)(加水分解シルクの数平均分子量は約350)の20%水溶液200gと18%塩酸18.4gを入れておき、シリル化加水分解シルクに対して0.6当量のメチルトリエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-13(商品名)〕7.65gと0.2当量のテトラエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-04(商品名)〕3.0gを加えた後、マグネチックスターラーで60℃で3時間攪拌した。つぎに、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム水溶液18.0gを滴下してpHを6.5に調整し、さらに、60℃で16時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を透析用セロファンチューブに入れ、水道水流水中で12時間透析を行って脱塩した。脱塩処理液を減圧濃縮し、濾過により不溶物を除いた後、水を加えて固形分濃度が20%になるように調整し、ついで、80℃で1時間加熱滅菌後除菌濾過を行い、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を114.8g得た。

【0069】得られた共重合組成物および原料のシリル化加水分解シルクを上記参考例1と同じ条件でゲル濾過分析を行ったところ、得られた共重合組成物では、原料のシリル化加水分解シルクのゲル濾過分子量約10000のピークが減少し、ゲル濾過分子量約48000付近

に別なピークが認められ、シリル化加水分解シルクとシラン化合物が共重合していることが確認された。

【0070】また、得られた共重合組成物およびその原料であるシリル化加水分解シルクをそれぞれFT-IRで分析して比較したところ、共重合組成物では1250 cm^{-1} 付近のSi-CH₃に起因すると思われるピークが増強され、また、Si-Oに起因すると思われる1100 cm^{-1} 付近のピークが検出され、共重合組成物がSi-O-Si結合を有していることが確認された。

【0071】〔毛髪のはりの評価法〕一定の長さの毛髪のはり中央部位(実施例中では15cmの毛髪のはり中央部位)に図1のように軽く結び目(ノット)を作り、毛根側を上にし、毛先側に10gの錘をつけて室温で相対湿度58%の恒温槽中に1分間吊す。その後、毛先側の錘を外し、さらに1時間上記恒温槽中に吊した後、毛髪上に作製したノットを走査型電子顕微鏡で撮影し、その撮影画像をもとに毛髪のはりの大きさ(長径)を画像処理装置で測定する〔走査型電子顕微鏡には日本電子(株)製、JSM-5800LVを用い、画像処理は同社製、SemAfore(商品名)を使用した〕。一試料につき14本の毛髪のはりの大きさを測定し、測定結果の最も大きいものから2つと最も小さいものから2つの4試料について結果を除外し、試料ごとに10本の毛髪のはりの結果について平均値を求め、その平均値で評価結果を示す。なお、評価結果の示す数値の大きい(ノットが大きい)ほど、毛髪に「はり」があることを意味する。

【0072】〔毛髪表面のなめらかさ(滑り性能)の評価法〕毛髪表面のなめらかさは、カトーテック(株)製の摩擦感テスターKES-SEを用いて測定したが、この装置においては、なめらかさ(あるいは、ざらつき)は、毛髪表面の一定距離を移動する摩擦子が感じる摩擦係数の平均偏差値で表され、単位は無次元であり、値が小さいほど「なめらかである」、すなわち「滑り性がよい」ことを示している。試験では、各試料の毛髪表面を摩擦子が2cm移動したときの摩擦係数の平均偏差値で試験結果を表して、その試験結果を示す数値は各試料10回ずつの測定値の平均値である。

【0073】〔毛髪の水分保持能の試験法〕各毛髪化粧料で処理した毛束を、相対湿度80%の恒温槽に2時間吊して保存した後精秤し、精秤後の毛束を相対湿度20%の恒温槽に移して48時間吊して保存する。保存後の毛束を再度精秤し、保存前後の重量の差から重量の減少率を求める。減少率が小さいものほど毛髪に「水分保持能」があることを意味する。

【0074】〔ウェーブ効率およびウェーブ保持率の測定法〕実施例中で述べる一定の本数の毛髪を一束とし、その毛根側を揃えてテープで固定し、長さを15cmに揃える。ロッドには直径10mmで長さ80mmのガラス管を使用し、あらかじめ10mmごとに印をつけてお

く(反対側にも5mmずつずらして印をつける)。そして、その印の上を通して毛束をロッドに巻き付け、両端を輪ゴムで固定する。その毛束を下記の実施例中で述べる方法で処理し、乾燥した後、毛先側の輪ゴムをはずし、デシケータ内でロッドを水平に宙吊り状態にして12時間乾燥する。乾燥後、毛束をロッドからはずし、ウェーブの波長および波数を測定し、ついで、毛先側に3gの錘を付け、毛束を垂直状態にしてデシケータ中で12時間放置する。つぎに、錘を毛束からはずし、毛束を垂直にしてデシケータ中で24時間放置し、再度ウェーブの波長および波数を測定する。

【0075】波長、波数の測定は、図2に示すように、両端のウェーブを除き、一方の端部から2番目の波の頂点から他方の端部から2番目の波の頂点までの距離を左右とも測定する。左右の波の頂点から頂点までの距離をそれぞれ L_1 、 L_2 とし、 L_1 と L_2 の間にある波の数をそれぞれ n_1 、 n_2 とし、平均波長(L)を下記の式によって求める。

【0076】

$$\text{平均波長}(L) = \frac{L_1 + L_2}{n_1 + n_2}$$

【0077】ロッドそのものの波長(直径)は10mmであるから、ウェーブ効率は次式により求められる。

【0078】

$$\text{ウェーブ効率}(\%) = \frac{10}{L} \times 100$$

【0079】また、セット処理後のウェーブ効率と、錘をはずして24時間放置してウェーブが回復した後のウェーブ効率の比から、次式に示すように、ウェーブ保持率が求められる。

【0080】

$$\text{ウェーブ保持率}(\%) = \frac{\text{回復後のウェーブ効率}}{\text{ウェーブ処理後のウェーブ効率}} \times 100$$

【0081】実施例1～2および比較例1～2

表1に示す組成の2種類のヘアクリーム(AおよびB)を調製し、それぞれのヘアクリームを毛髪に塗付後、ヘアドライヤーで乾燥して毛髪の艶、潤い、櫛通り性および表面のなめらかさを調べた。なお、実施例や比較例中における各成分の配合量はいずれも重量部によるものであり、配合量が固形分量でないものについては、成分名のあとに括弧書きで固形分濃度を示すが、これは以下の実施例や比較例でも同じである。また、溶液または分散液の濃度を示す%は重量%であり、これも以下の実施例や比較例において同様である。

【0082】実施例1～2では、シリル化ペプチドシ

ラン化合物共重合組成物として、参考例1で製造したシリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を含有するヘアクリームAを毛髪に使用し、実施例1では毛髪を加熱処理し、実施例2では毛髪を加熱処理しなかった。また、比較例1～2では、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物に代えて、その原料であるシリル化加水分解コラーゲンを含有するヘアクリームBを毛髪に使用し、比較例1では毛髪を加熱処理し、比較例2では毛髪を加熱処理しなかった。

【0083】

【表1】

ヘアクリーム	A	B
参考例1で製造したシリル化加水分解コラーゲン - シラン化合物共重合組成物 (10%)	10.0	-
シリル化加水分解コラーゲン (成和化成社製、プロ モイス W-52 SIG (商品名)) (10%)	-	10.0
セトステアリルグルコシド・セトステアリルアル コール (SEPPIC社製、モンタノブ 88 (商 品名))	3.0	3.0
ポリアクリルアミド・ポリオキシエチレンラウリ ルエーテル・軽質流動イソパラフィン混合物 (S EPPIC社製、セビゲル 305 (商品名))	0.8	0.8
ステアリン酸ヘキシルデシル	8.0	8.0
ミリスチン酸イソプロピル	2.0	2.0
メチルポリシロキサン (信越化学 (株) 製、シリ コン KF 98.350 cs (商品名))	0.5	0.5
パラオキシ安息香酸メチル	0.3	0.3
ポリオキシエチレン (25) セチルエーテル	0.7	0.7
トリエタノールアミン	0.1	0.1
滅菌イオン交換水	計100と する	計100と する

【0084】上記ヘアクリームによる毛髪処理は下記
のように行った。すなわち、長さ15cmで重さ1gの
毛束を4本用意し、それらの毛束を2%ポリオキシエチ
レン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液で洗
浄し、水道水の流水中でゆすいだ後、この毛束に対し
て、上記実施例1～2用のヘアクリームAおよび比較例
1～2用のヘアクリームBをそれぞれ0.5g用いてよ
くのばしながら塗り付けた。実施例1と比較例1の毛束
は1000Wの市販のヘアドライヤーで10cm離れた
ところから熱風を当てて乾燥し、実施例2と比較例2の
毛束は同じヘアドライヤーで冷風乾燥した。なお、熱風
乾燥での毛束の位置での温度は、乾燥開始30秒後に6

5℃であって、毛束の乾燥終了時(乾燥開始より2分
後)は72℃であった。

【0085】乾燥後の毛髪の艶、潤いおよび櫛通り性を
10人のパネラー(女性6人、男性4人)に、最も良い
ものを〔3点〕とし、2番目に良いものを〔2点〕、3
番目に良いものを〔1点〕、悪いものを〔0点〕とし
て、評価させた。つぎに、各毛束を毛髪表面のなめらか
さの評価試験に供して滑り性を測定した。それらの結果
を表2に示すが、評価値はいずれも平均値である。

【0086】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ヘアクリーム	A	A	B	B
加熱処理	あり	なし	あり	なし
処理後の毛髪の 艶	3.0	1.6	1.4	0.0
潤い	2.5	2.0	1.0	0.5
櫛通り性	2.8	1.8	1.4	0.0
毛髪表面の なめらかさ	0.311	0.333	0.331	0.355

【0087】表2に示すように、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を含有するヘアクリームAを使用した実施例1～2の毛髪は、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物に代えてシリル化加水分解コラーゲンを含有するヘアクリームBを使用した比較例1～2の毛髪に比べて、毛髪の艶、潤い、櫛通り性のいずれにおいても評価値が高く、特に加熱処理を行った実施例1では、その効果が一層発現していた。この結果より、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物は、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物の原料であるシリル化加水分解コラーゲンより毛髪に艶、潤い、櫛通り性を付与する効果が高く、さらに、加熱処理を行うとそれらの効果が一層顕著に発現させることができることが明らかであった。また、シリル化加水分解コラーゲンを配合したヘアクリームBを使用して加熱乾燥した比較例1の毛髪も同じヘアクリームBを使用して冷風乾燥した比較例2の毛髪に比べると、毛髪の艶、潤い、櫛通り性が向上しているが、実施例1の毛髪に比べるとその評価値は低かった。

【0088】また、毛髪表面のなめらかさは、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を含有するヘアクリームAを使用後に加熱乾燥した実施例1の毛髪が最も良く、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物に代えてシリル化加水分解コラーゲンを含有するヘアクリームBを使用して加熱乾燥した比較例1より約6%、同じヘアクリームBを使用して冷風

乾燥した比較例2より約12%なめらかさの値が高かった。また、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を含有するヘアクリームAを使用後に冷風乾燥した実施例2の毛髪では、毛髪表面のなめらかさは、シリル化加水分解コラーゲンを含有するヘアクリームBを使用して加熱乾燥した比較例1と同程度であったが、同じヘアクリームBを使用して冷風乾燥した比較例2に比べるとなめらかさは約6%優れていた。

【0089】実施例3～4および比較例3～4

表3に示す組成の2種類のヘアリンス（CおよびD）を調製し、それぞれのヘアリンスを洗浄した毛髪に使用後、ヘアドライヤーで熱風乾燥した毛髪とヘアドライヤーで冷風乾燥した毛髪の艶、潤い、毛髪のはりおよび毛髪の水分保持能を調べた。

【0090】実施例3～4では、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物として、参考例2で製造したシリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物を含有するヘアリンスCを毛髪に使用し、実施例3では毛髪を加熱処理し、実施例4では毛髪を加熱処理しなかった。また、比較例3～4では、シリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物に代えて、加水分解小麦タンパクを含有するヘアリンスDを毛髪に使用し、比較例3では毛髪を加熱処理し、比較例4では毛髪を加熱処理しなかった。

【0091】

【表3】

ヘアリンス	C	D
参考例2で製造したシリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物(20%)	15.0	-
加水分解小麦タンパク〔成和化成社製、プロモイスWG(商品名)〕(26%)	-	12.0
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.5	1.5
セタノール	2.0	2.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル	2.0	2.0
2-オクタルドデカノール	1.0	1.0
プロピレングリコール	5.0	5.0
加水分解シルク〔成和化成社製、プロモイスシルク-1000(商品名)〕(8%)	8.0	8.0
パラオキシ安息香酸エステル・フェノキシエタノール混合物〔成和化成社製、セイセプトH(商品名)〕	0.3	0.3
エデト酸二ナトリウム	0.5	0.5
香料	適量	適量
滅菌イオン交換水	計100とする	計100とする

【0092】上記ヘアリンスによる毛髪処理は下記のように行った。すなわち、長さ15cmで重さ1gの毛束を4本用意し、それらの毛束を加水分解ヘアチドやその誘導体を含まない市販のシャンプーで洗浄し、お湯でゆすいだ。この洗浄後の毛束に対して、実施例3～4用のヘアリンスCおよび比較例3～4用のヘアリンスDをそれぞれ2gずつ使用してヘアリンス処理した後、お湯でゆすぎ、実施例3と比較例3の毛束は実施例1と同様のヘアドライヤーで同じ条件下で加熱乾燥し、実施例4と比較例4の毛束は同様のヘアドライヤーで冷風乾燥した。このシャンプー洗浄、ヘアリンス処理、乾燥の工程

を5回繰り返した後、毛髪の艶、潤いを10人のパネラー(女性6人、男性4人)に実施例1と同じ評価基準で評価させた。つぎに、各毛束より毛髪を14本ずつ抜き取り、それらを毛髪のはりの評価試験に供してノットの大きさを比較した。さらに、残りの毛束を水分保持能の評価試験に供して恒温槽に保管後の水分の減少率を調べた。それらの結果を表4に示すが、水分保持能以外の評価値はいずれも平均値である。

【0093】

【表4】

	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
ヘアリンズ	C	C	D	D
加熱処理	あり	なし	あり	なし
処理後の毛髪の 艶	3.0	2.0	0.4	0.6
潤い	2.5	1.7	0.6	1.2
梳通り性	3.0	2.0	0.5	0.5
毛束のはり(ノット の大きさ(μm))	697	681	451	458
水分保持能(毛束 重量%減少率(%))	3.018	3.865	4.249	4.141

【0094】表4に示すように、シリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物を含有するヘアリンズCを使用して加熱乾燥した実施例3や同じヘアリンズCを使用して冷風乾燥した実施例4の毛髪は、シリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物に代えて加水分解小麦タンパクを含有するヘアリンズDを使用して加熱乾燥した比較例3や同じヘアリンズDを使用して冷風乾燥した比較例4の毛髪に比べて、毛髪の艶、潤い、梳通り性のいずれにおいても評価値が高く、シリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物が毛髪に艶、潤い、梳通り性を付与する作用が高く、特に加熱処理するとその効果が一層発揮されることが明らかであった。これに対し、加水分解小麦タンパクを含有するヘアリンズDを使用した場合は、加熱乾燥した比較例3と冷風乾燥した比較例4の間に評価値の差はほとんどなかった。

【0095】また、毛髪のはりの評価結果を示すノットの大きさは、シリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物を含有するヘアリンズCを使用後に加熱乾燥した実施例3の毛髪が最も大きく、シリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物に代えて加水分解小麦タンパクを含有するヘアリンズDを使用後に加熱乾燥した比較例3の約1.54倍、同じヘアリンズDを使用後に冷風乾燥した比較例4の約1.52倍あり、シリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物が毛髪にはりを付与する作用を有することが明らかであった。また、実施例3のノットの大きさは、同じヘアリンズCを使用後に冷風乾燥した実施例4のに比

べると約1.2倍であり、シリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物を含有するヘアリンズCを使用して毛髪を加熱処理すると毛髪にはりを付与する作用が向上することが明らかであった。一方、加水分解小麦タンパクを含有するヘアリンズDを使用した場合は、加熱乾燥した比較例3の毛髪のノットの大きさが冷風乾燥した比較例4のノットの大きさより小さくなっているが、これは、比較例3ではヘアドライヤーによる熱により毛髪が損傷し、はりを失ったためと考えられる。

【0096】さらに、毛髪の水分保持能の評価結果を示す毛束重量の減少率は、シリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物を含有するヘアリンズCを使用して加熱乾燥した実施例3の毛束が最も小さく、同じヘアリンズCを使用して冷風乾燥した実施例4より約28%少なく、加水分解小麦タンパクを含有するヘアリンズDを使用して加熱処理した比較例3や同じヘアリンズDを使用して冷風乾燥した比較例4より約27~29%少なく、シリル化加水分解小麦タンパク-シラン化合物共重合組成物を加熱処理して形成される被膜が、毛髪内部からの水分の揮散を抑え、水分を保持する効果が強いことが明らかであった。一方、加水分解小麦タンパクを含有するヘアリンズDを使用した場合は、加熱乾燥した比較例3の毛髪の方が冷風乾燥した比較例4の毛髪より毛束重量の減少率が大きい、これは、比較例3ではヘアドライヤーによる熱により毛髪が損傷し、水分保持能を失ったためと考えられる。

【0097】実施例5~6および比較例5~6
表5に示す組成の2種類の毛髪セット剤(EおよびF)

を調製し、それぞれの毛髪セット剤を洗浄した毛髪に使用して、加熱処理した毛髪と加熱処理しない毛髪の艶、潤い、はり、ウェーブ効率およびウェーブ保持率を調べた。

【0098】実施例5～6では、シリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物として、参考例3で製造したシリル化加水分解ケラチン-シリル化合物共重合組成物を含有する毛髪セット剤Eを毛髪に使用し、実施例5では

毛髪を90℃で乾燥し、実施例6では毛髪を36℃で乾燥した。また、比較例5～6では、シリル化加水分解ケラチン-シリル化合物共重合組成物に代えて、その原料であるシリル化加水分解ケラチンを含有する毛髪セット剤Fを毛髪に使用し、比較例5では毛髪を90℃で乾燥し、比較例6では毛髪を36℃で乾燥した。

【0099】

【表5】

毛髪セット剤	E	F
参考例3で製造したシリル化加水分解ケラチン-シリル化合物共重合組成物(20%)	50.0	-
シリル化加水分解ケラチン(成和化成社製、プロモイスWK-HSIG(商品名))(20%)	-	50.0
ポリオキシエチレン(15)ラウリルエーテルエタノール(88%)	0.5	0.5
ポリエチレングリコール(14)オレエート	5.0	5.0
加水分解大豆タンパク(成和化成社製、プロモイスWS(商品名))(25%)	1.0	1.0
パラヒドロキシ安息香酸エステル・フェノキシエタノール混合物(成和化成社製、セイセプトH(商品名))	2.5	2.6
エデト酸二ナトリウム	0.5	0.5
クエン酸	0.1	0.1
	pH5.5	pH5.5
	にする	にする
減菌イオン交換水	計100とする	計100とする

【0100】上記毛髪セット剤による毛髪の処理は下記のように行った。すなわち、長さ15cmに揃えた毛髪をあらかじめ2%ポリオキシエチレン(10EO)ノニルフェニルエーテル水溶液で洗浄し、水でゆすいで室温で風乾し、これらの毛髪20本からなる毛束を4本作製し、それらをそれぞれロッドに巻き付けた。そのロッドに巻き付けた毛束に、実施例5～6用の毛髪セット剤Eおよび比較例5～6用の毛髪セット剤Fをそれぞれ2m1ずつ塗布し、実施例5と比較例5の毛束は90℃の熱風乾燥機中で乾燥し、実施例6と比較例6の毛束は36℃の恒温槽で乾燥した。乾燥後の毛髪をロッドよりはず

し、前記ウェーブ効率およびウェーブ保持率の測定法の項に記載した方法でウェーブ効率およびウェーブ保持率を求めた。つぎに、毛髪の艶、潤いを10人のパネラー(女性6人、男性4人)に実施例1と同じ評価基準で評価させ、さらに、各毛束より毛髪を14本ずつ抜き取り、それらを毛髪のはりの評価試験に供してノットの大きさを比較した。それらの結果を表6に示すが、評価値はいずれも平均値である。

【0101】

【表6】

	実施例 5	比較例 6	比較例 5	比較例 6
毛髪セット剤	E	E	F	F
加熱処理	あり	なし	あり	なし
処理後の毛髪の 艶	3.0	2.0	1.0	0.0
潤い	2.5	1.8	1.5	0.2
ウェーブ効率 (%)	68.5	61.9	63.1	52.2
ウェーブ保持率 (%)	51.8	47.2	45.2	33.9
毛髪のはり【ノットの 大きさ (μm)】	776	683	704	510

【0102】表6に示すように、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物を含有する毛髪セット剤Eを使用して90℃で加熱処理した実施例5および同じ毛髪セット剤Eを使用して36℃で乾燥した実施例6の毛髪は、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物に代えてシリル化加水分解ケラチンを含有する毛髪セット剤Fを使用して90℃で加熱処理した比較例5の毛髪や同じ毛髪セット剤Fを使用して36℃で乾燥した比較例6の毛髪に比べて、毛髪の艶、潤いのいずれも評価値が高く、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物が毛髪に艶、潤い、極通り性を付与する作用が高く、特に加熱処理するとその効果が一層発揮されることが明らかであった。また、シリル化加水分解ケラチンを含有する毛髪セット剤Fを使用した場合も、90℃で加熱処理（比較例5）すると36℃で乾燥した時（比較例6）より毛髪への艶、潤いの付与作用が向上するのが認められるが、実施例5に比べるとその評価値は低かった。

【0103】また、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物を含有する毛髪セット剤Eを使用して90℃で加熱処理した実施例5の毛髪は、同じ毛髪セット剤Eを使用して加熱処理していない実施例6や、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物に代えてシリル化加水分解ケラチンを含有する毛髪セット剤Fを使用して90℃で加熱処理した比較例5の毛髪に比べて、ウェーブ効率が5%以上、ウェーブ保持率は10%以上高く、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物は毛髪のウェーブ効率を高め、そのウェーブが長時間持続し、特に、加熱処理することで毛髪が強力にセットされ、かつ、そのセット力が持続性を有することが明らかであった。

【0104】さらに、毛髪のはりの評価結果を示すノッ

トの大きさは、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物を含有する毛髪セット剤Eを使用して加熱処理した実施例5の毛髪が最も大きく、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物に代えてシリル化加水分解ケラチンを含有する毛髪セット剤Fを使用して加熱処理した比較例5の約1.1倍あり、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物を含有する毛髪セット剤を使用して毛髪を加熱処理すると毛髪にはりを付与する作用が向上することが明らかであった。また、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物を含有する毛髪セット剤Eを使用して36℃で乾燥した実施例6の毛髪は、シリル化加水分解ケラチンを含有する毛髪セット剤Fを使用して36℃で乾燥した比較例6の約1.3倍あり、シリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物が毛髪にはりを付与する効果を有していることが明らかであった。

【0105】実施例7～8および比較例7～8

表7に示す2種類のパーマメントウェーブ用第1剤（GおよびH）を調製し、それぞれのパーマメントウェーブ用第1剤と、6%臭素酸ナトリウム水溶液からなるパーマメントウェーブ用第2剤を用いて毛束にパーマメントウェーブ処理を施し、加熱処理した毛髪と加熱処理しない毛髪の艶、潤い、ウェーブ効率、ウェーブ保持率および毛髪の水分保持能を調べた。

【0106】実施例7～8では、シリル化ベアチド-シラン化合物共重合組成物として、参考例4で製造したシリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有するパーマメントウェーブ用第1剤Gを毛髪に使用し、実施例7では毛髪を90℃で乾燥し、実施例8では毛髪を36℃で乾燥した。また、比較例7～8では、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物に代えて、その原料であるシリル化加水分解シルクを含有す

るパーマメントウェーブ用第1剤Hを毛髪に使用し、比較例7では毛髪を90℃で乾燥し、比較例8では毛髪を36℃で乾燥した。

【0107】

【表7】

パーマメントウェーブ用第1剤	G	H
参考例4で製造したシリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物(20%)	7.5	-
シリル化加水分解シルク〔成和化成社製、プロモイスS-700SIG(商品名)〕(20%)	-	7.5
チオグリコール酸アンモニウム(50%)	12.0	12.0
塩化セチルトリメチルアンモニウム	1.0	1.0
モノエタノールアミン	1.8	1.8
ポリオキシエチレン(15)ラウリルエーテル	0.5	0.5
トリメチルアンモニオ-2-ヒドロキシプロピル加水分解コラーゲン〔成和化成社製、プロモイスW-52Q(商品名)〕	1.0	1.0
エデト酸二ナトリウム	0.1	0.1
アンモニア水(25%)	1.8	1.8
香料	適量	適量
減菌イオン交換水	計100とする	計100とする

【0108】上記パーマメントウェーブ用第1剤による毛髪の処理は下記のように行った。すなわち、長さ15cmに揃えた毛髪をあらかじめ2%ポリオキシエチレン(10EO)ノニルフェニルエーテル水溶液で洗浄し、水でゆすいで室温で風乾し、これらの毛髪40本からなる毛束を4本作製し、それらをそれぞれロッドに巻き付けた。そのロッドに巻き付けた毛束に、実施例7~8用のパーマメントウェーブ用第1剤Gおよび比較例7~8用のパーマメントウェーブ用第1剤Hをそれぞれ2mlずつ塗布し、それらの毛束をラップで覆い、15分間放置後、流水で静かに10秒間程度洗浄し、ついでパーマメントウェーブ用第2剤を2mlずつ塗布し、ラップで覆い、15分間放置した後、流水中で30秒間静かに洗

浄した。洗浄後の毛束のうち、実施例7と比較例7の毛束を90℃の熱風乾燥機中で乾燥し、実施例8と比較例8の毛束を36℃の恒温槽で乾燥した。乾燥後の毛束をロッドよりはずし、前記ウェーブ効率およびウェーブ保持率の測定法の項に記載した方法でウェーブ効率およびウェーブ保持率を求めた。つぎに、毛髪の艶、潤いを10人のパネラー(女性6人、男性4人)に実施例1と同じ評価基準で評価させた。さらに、各毛束を水分保持能の評価試験に供して恒温槽に保管後の水分の減少率を調べた。それらの結果を表8に示すが、水分保持能以外の評価値はいずれも平均値である。

【0109】

【表8】

	実施例 7	実施例 8	比較例 7	比較例 8
パーマメントウェーブ 用第 1 剤	G	G	H	H
加熱処理	あり	なし	あり	なし
処理後の毛髪の 艶	3.0	1.6	1.4	0.0
潤い	2.4	1.8	1.6	0.2
ウェーブ効率 (%)	85.5	77.3	81.6	70.6
ウェーブ保持率 (%)	84.2	79.7	79.8	68.2
水分保持能〔毛束重量 の減少率 (%)〕	3.203	4.054	3.446	4.674

【0110】表8に示すように、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有するパーマメントウェーブ用第1剤Gを使用して90℃で加熱処理した実施例7の毛髪や同じパーマメントウェーブ用第1剤Gを使用して36℃で乾燥した実施例8の毛髪は、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物に代えてその原料であるシリル化加水分解シルクを含有するパーマメントウェーブ用第1剤Hを使用して90℃で加熱処理した比較例7や同じパーマメントウェーブ用第1剤Hを使用して36℃で乾燥した比較例8の毛髪に比べて、毛髪の艶、潤いのいずれも評価値が高く、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有するパーマメントウェーブ用第1剤が毛髪に艶や潤いを付与する効果が高く、その効果は加熱処理によって高められることが明らかであった。また、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物の原料であるシリル化加水分解シルクを含有するパーマメントウェーブ用第1剤Hも、90℃で加熱処理すると毛髪への艶、潤いの付与作用が向上するが(比較例7)、その効果は実施例7に比べると評価値が低かった。

【0111】また、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有するパーマメントウェーブ用第1剤Gを使用して90℃で加熱処理した実施例7の毛髪は、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物に代えてシリル化加水分解シルクを含有するパーマメントウェーブ用第1剤Hを使用して90℃で加熱処理した比較例7の毛髪に比べて、ウェーブ効率が約5%高く、かつウェーブ保持率も高いことから、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有するパーマメントウェーブ用第1剤を使用して加熱処理すると毛

髪に強いウェーブがかかり、かつ、そのウェーブの持続性がよいことが明らかであった。また、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有するパーマメントウェーブ用第1剤Gを使用して36℃で加熱処理した実施例8の毛髪も、シリル化加水分解シルクを含有するパーマメントウェーブ用第1剤Hを使用して36℃で加熱処理した比較例8の毛髪に比べると、ウェーブ効率が約9%高く、特にウェーブ保持率は約17%も高く、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有するパーマメントウェーブ用第1剤を使用すると毛髪に強いウェーブがかかり、かつ、そのウェーブの持続性がよいことが明らかであった。

【0112】さらに、毛髪の水分保持能の評価結果を示す毛束重量の減少率は、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有するパーマメントウェーブ用第1剤Gを使用して加熱処理した実施例7の毛束が最も小さく、シリル化加水分解シルクを含有するパーマメントウェーブ用第1剤Hを使用して90℃で加熱処理した比較例7の毛髪の減少率の約93%であり、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を加熱処理することによって形成される被膜が、毛髪内部からの水分の揮散を抑え、水分を保持する効果を有することが明らかであった。

【0113】実施例9～10および比較例9～10表9に示す組成の2種類のシャンプー(IおよびJ)を調製し、それぞれのシャンプーを用いて毛髪を洗浄後、毛髪を熱風乾燥した場合と冷風乾燥した場合の毛髪の艶、潤い、掃通り性、はりおよび毛髪表面のなめらかさを調べた。

【0114】実施例9～10では、シリル化ペプチド-

シラン化合物共重合組成物として、参考例1で製造したシリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を含有するシャンプーIで毛髪を洗浄し、実施例9では毛髪を加熱乾燥し、実施例10では毛髪を冷風乾燥した。また、比較例9～10ではシリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物に代えて、加水分解コ

ラーゲンを含有するシャンプーJで毛髪を洗浄し、比較例9では毛髪を加熱乾燥し、比較例10では毛髪を冷風乾燥した。

【0115】

【表9】

シャンプー	I	J
参考例1で製造したシリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物(10%)	8.0	-
加水分解コラーゲン(成和化成社製、プロモイスW-52(商品名))(30%)	-	2.7
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム(成和化成社製、プロモイスECP(商品名))(30%)	50.0	50.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.5	3.5
ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド(成和化成社製、アミンアミド50E(商品名))	1.5	1.5
パラオキシ安息香酸エステル・フェノキシエタノール混合物(成和化成社製、セイセプトH(商品名))	0.5	0.5
香料	適量	適量
減菌イオン交換水	計100とする	計100とする

【0116】上記シャンプーによる毛髪処理は下記のように行った。すなわち、長さ15cmで重さ1gの毛束を4本用意し、実施例9～10用のシャンプーIおよび比較例9～10用のシャンプーJをそれぞれ0.5gずつ用いて上記毛束を洗浄し、お湯でゆすぎ、実施例9と比較例9の毛束は実施例1と同じヘアドライヤーで同じ条件下で加熱乾燥し、実施例10と比較例10の毛束は同じヘアドライヤーで冷風乾燥した。このシャンプー洗浄、乾燥の工程を10回繰り返した後、毛髪の艶、潤

い、癖通り性を10人のパネラー(女性6人、男性4人)に実施例1と同様の評価基準で評価させた。つぎに、各毛束を毛髪表面のなめらかさの評価試験に供して滑り性を調べた。さらに、各毛束より毛髪を14本ずつ抜き取り、それらの毛髪をはりの評価試験に供してノットの大きさを比較した。それらの結果を表10に示すが、評価値はいずれも平均値である。

【0117】

【表10】

	実施例 9	実施例 10	比較例 9	比較例 10
シャンプー	I	I	J	J
加熱処理	あり	なし	あり	なし
処理後の毛髪の 艶	3.0	2.0	0.0	1.0
潤い	2.8	1.8	0.2	1.2
掃通り性	3.0	2.0	0.0	1.0
毛髪表面の なめらかさ	0.323	0.348	0.362	0.358
毛髪のほり(ノット の大きさ(μm))	688	608	506	525

【0118】表10に示すように、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を含有するシャンプーIで洗浄後に加熱乾燥した実施例9の毛髪や同じシャンプーIで洗浄後に冷風乾燥した実施例10の毛髪は、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物に代えて加水分解コラーゲンを含有するシャンプーJで洗浄後に加熱乾燥した比較例9の毛髪や同じシャンプーJで洗浄後に冷風乾燥した比較例10の毛髪に比べて、毛髪の艶、潤い、掃通り性のいずれも評価値が高く、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物が毛髪に艶、潤い、掃通り性を付与し、特に加熱処理することによって、その効果が高められることが明らかであった。一方、加水分解コラーゲンを含有するシャンプーJで洗浄した場合、加熱乾燥した比較例9の毛髪は、同じシャンプーを使用して冷風乾燥した比較例10の毛髪より評価値が低く、これは、比較例9ではヘアドライヤーで加熱乾燥することによって毛髪が損傷したためと考えられる。

【0119】また、毛髪表面のなめらかさは、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を含有するシャンプーIで洗浄後に加熱乾燥した実施例9の毛髪は、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物に代えて加水分解コラーゲンを含有するシャンプーJで洗浄後に加熱乾燥した比較例9や同じシャンプーJで洗浄後に冷風乾燥した比較例10の毛髪に比べて約10%滑り性が向上していた。また、実施例9の毛髪は、同じシリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を含有するシャンプーIで洗浄後に冷風乾燥した実施例10の毛髪に比べて約7%滑り性が向上して

いて、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物は毛髪に滑らかさを付与し、特に加熱処理すると滑らかさが一層顕著になることが明らかであった。

【0120】さらに、毛髪のほりの評価結果を示すノットの大きさは、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を含有するシャンプーIで洗浄後に加熱乾燥した実施例9の毛髪が最も大きく、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物に代えて加水分解コラーゲンを含有するシャンプーJで洗浄後に加熱乾燥した比較例9の毛髪や同じシャンプーJで洗浄後に冷風乾燥した比較例10の毛髪の約1.36~1.30倍あった。また、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物を含有するシャンプーIで洗浄後に冷風乾燥した実施例10の毛髪のノットの大きさも、比較例9~10の毛髪のノットの大きさに比べると約1.20~1.15倍あり、シリル化加水分解コラーゲン-シラン化合物共重合組成物は毛髪にほりを付与する作用を有し、その効果は加熱処理することによって向上することが明らかであった。一方、加水分解コラーゲンを含有するシャンプーJで洗浄した場合は、加熱乾燥した比較例9の毛髪のノットの大きさが冷風乾燥した比較例10のノットの大きさより小さくなっているが、これは、比較例9ではヘアドライヤーによる熱により毛髪が損傷し、ほりを失ったためと考えられる。

【0121】実施例11~12および比較例11~12表11に示す組成の2種類の酸化型染毛剤第1剤(KおよびL)を調製し、それぞれの酸化型染毛剤第1剤と下記に示す酸化型染毛剤第2剤と混合し、毛髪を染毛後、加熱処理した場合と冷風で乾燥した場合の毛髪の艶、潤

い、櫛通り性および毛髪表面のなめらかさを調べた。

【0122】実施例11～12では、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物として、参考例3で製造したシリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物を含有する酸化型染毛剤Kを用いて染毛し、実施例11では毛髪を加熱処理し、実施例12では毛髪を冷風乾燥した。また、比較例9～10ではシリル化加水分解ケ

ラチン-シラン化合物共重合組成物に代えて、加水分解ケラチンを含有する酸化型染毛剤Lを用いて染毛し、比較例11では毛髪を加熱処理し、比較例12では毛髪を冷風乾燥した。

【0123】

【表11】

酸化型染毛剤第1剤	K	L
参考例3で製造したシリル化加水分解ケラチン-シラン化合物共重合組成物(20%)	12.5	—
加水分解ケラチン〔成和化成社製、プロモイスWK-H(商品名)〕(25%)	—	10.0
p-フェニレンジアミン	0.8	0.8
p-アミノフェノール	0.2	0.2
o-アミノフェノール	1.0	1.0
レゾルシン	1.6	1.6
イソプロパノール	9.0	9.0
プロピレングリコール	5.5	5.5
オレイン酸	15.0	15.0
アンモニア水(28%)	10.0	10.0
亜硫酸ナトリウム	0.1	0.1
オレイルアルコール	10.0	10.0
エデト酸二ナトリウム	0.4	0.4
ビス-2-ヒドロキシエチルソルビタンアミン	9.4	9.4
ヒドロキシエチルステアリアルアミド	6.0	6.0
精製水	計100とする	計100とする

【0124】酸化型染毛剤第2剤は、酸化型染毛剤第1剤KおよびLに共通で、表12に示すとおりである。

【0125】

【表12】

酸化型染毛剤第2剤	
ステアリン酸	1.0
モノステアリン酸グリセリン	1.5
ポリオキシエチレンオレイルエーテル	1.0
過酸化水素水(35%)	15.0
精製水	計100とする

【0126】上記酸化型染毛剤による毛髪処理は下記のように行った。すなわち、長さ15cmで重さ1gの毛束を4本用意し、それらの毛束を2%ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、水道水の流水中でゆすぐ後、風乾した。これらの毛束に、実施例11～12用の酸化型染毛剤第1剤K

と上記第2剤を同量ずつ混合した酸化型染毛剤および比較例11～12用の酸化型染毛剤第1剤Lと上記第2剤を同量ずつ混合した酸化型染毛剤をそれぞれ2gずつを均一に塗布した後、30分間放置し、お湯でゆすぎ、ついで2%ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに水道水の流水中で

やすいだ。その後、実施例11および比較例11の毛束はヘアアイロン（八光工業（株）製、Wust Flat Iron（商品名））を用いて設定温度150℃で加熱した。加熱は毛髪に加熱による損傷を起こさせないように、20秒間隔で5秒間の加熱を5回繰り返し、一方、実施例12および比較例12の毛束は、40℃の恒温槽で乾燥した。乾燥後、これらの毛束の艶、潤

いおよび櫛通り性を10人のパネラー（女性7人、男性3人）に実施例1と同様の評価基準で評価させた。さらに、官能評価後の毛束を毛髪表面のなめらかさの評価試験に供して滑り性を調べた。それらの結果を表13に平均値で示す。

【0127】

【表13】

	実施例11	実施例12	比較例11	比較例12
酸化型染毛剤	K	K	L	L
加熱処理	あり	なし	あり	なし
処理後の毛髪の 艶	3.0	2.0	0.4	0.6
潤い	2.6	2.4	0.0	1.0
櫛通り性	3.0	2.0	0.3	0.7
毛髪表面の なめらかさ	0.348	0.362	0.385	0.373

【0128】表13に示すように、シリル化加水分解ケラチン-シリル化合物共重合組成物を含有する酸化型染毛剤Kで染毛後に加熱処理した実施例11の毛髪や同じ酸化型染毛剤Kで染毛後に冷風乾燥した実施例12の毛髪は、シリル化加水分解ケラチン-シリル化合物共重合組成物に代えて加水分解ケラチンを含有する酸化型染毛剤Lで染毛後に加熱処理した比較例11の毛髪や同じ酸化型染毛剤Lで染毛後に冷風乾燥した比較例12の毛髪に比べて、毛髪の艶、潤い、櫛通り性のいずれも評価値が高く、シリル化加水分解ケラチン-シリル化合物共重合組成物が毛髪に艶、潤い、櫛通り性を付与し、特に加熱処理することによって、その効果が高められることが明らかであった。

【0129】また、毛髪表面のなめらかさは、シリル化加水分解ケラチン-シリル化合物共重合組成物を含有する酸化型染毛剤Kで染毛後に加熱乾燥した実施例11の毛髪は、シリル化加水分解ケラチン-シリル化合物共重合組成物に代えて加水分解ケラチンを含有する酸化型染毛剤Lで染毛後に加熱処理した比較例11や同じ酸化型染毛剤Lで染毛後に冷風乾燥した比較例12の毛髪に比べて約9～7%滑り性が向上していた。また、実施例11の毛髪は、同じシリル化加水分解ケラチン-シリル化合物共重合組成物を含有する酸化型染毛剤Kで染毛後に冷風乾燥した実施例12の毛髪に比べて約4%滑り性が向上していて、シリル化加水分解ケラチン-シリル化合物共重合組成物は毛髪に滑らかを付与し、特に加熱処理

すると滑らかさが一層顕著になることが明らかであった。一方、加水分解ケラチンを含有する酸化型染毛剤Lで染毛後に加熱処理した比較例11の毛髪は同じ酸化型染毛剤Lで染毛後に冷風乾燥した比較例12の毛髪より毛髪表面のなめらかさを示す数値は大きい（よりざらついている）、これは比較例11の毛髪は加熱乾燥によって損傷を受け、毛髪表面のなめらかさを失ったためと考えられる。

【0130】実施例13～14および比較例13～14表14に示す組成の2種類の酸性染毛料（MおよびN）を調製し、それぞれの酸性染毛料で毛髪を染毛後、毛髪を加熱乾燥した場合と冷風乾燥した場合の毛髪の艶、潤い、櫛通り性およびはりを評価した。

【0131】実施例13～14では、シリル化ペプチド-シリル化合物共重合組成物として、参考例4で製造したシリル化加水分解シルク-シリル化合物共重合組成物を含有する酸性染毛料Mを用いて毛髪を染毛し、実施例13では毛髪を加熱処理し、実施例14では毛髪を冷風乾燥した。また、比較例13～14ではシリル化加水分解シルク-シリル化合物共重合組成物に代えて、その原料であるシリル化加水分解シルクを含有する酸性染毛料Nを用いて毛髪を染毛し、比較例13では毛髪を加熱処理し、比較例14では毛髪を冷風乾燥した。

【0132】

【表14】

酸性染毛料	M	N
参考例4で製造したシリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物(20%)	40.0	-
シリル化加水分解シルク〔成和化成社製、プロモイスS-700SIG(商品名)〕(20%)	-	40.0
黒色401号	0.8	0.8
N-メチルピロリドン	15.0	15.0
ベンジルアルコール	10.0	10.0
クエン酸	1.5	1.5
ヒドロキシエチルセルロース	0.5	0.5
トリメチルアンモニオ-2-ヒドロキシプロピル加水分解ケラチン〔成和化成社製、プロモイスWK-HQ(商品名)〕(25%)	1.0	1.0
精製水	計100とする	計100とする

【0133】上記酸性染毛料による毛髪処理は下記のように行った。すなわち、長さ15cmで重さ1gの毛束を4本用意し、それらの毛束を2%ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、水道水の流水中でゆすいだ後、脱色度および損傷度を均一にするため、5%の過酸化水素水を含む5%アンモニア水溶液に毛束を5分間浸漬してブリーチ処理を行い、水洗後、風乾して染毛処理試験に供した。染毛処理は、上記の実施例13~14用の酸性染毛料Mおよび比較例13~14用の酸性染毛料Nをそれぞれ2gずつを上記の毛束に塗布し、15分放置後、市販のシャンプー

で洗浄し、さらに40℃以下の温水でゆすいだ後、実施例13と比較例13の毛束は実施例1と同条件でヘアドライヤーで乾燥し、実施例14と比較例14の毛束はヘアドライヤーで冷風乾燥した。乾燥後、毛髪の艶、潤いおよび櫛通り性を10人のパネラー(女性7人、男性3人)に実施例1と同じ評価基準で評価させ、さらに各毛束より14本の毛髪を抜き取り毛髪のはりの評価試験に供した。それらの結果を表15に平均値で示す。

【0134】

【表15】

	実施例13	実施例14	比較例13	比較例14
酸性染毛料	M	M	N	N
加熱処理	あり	なし	あり	なし
処理後の毛髪の				
艶	2.8	1.8	1.4	0.0
潤い	2.6	1.8	1.4	0.2
櫛通り性	3.0	1.7	1.3	0.0
毛髪のはり〔ノットの大きさ(μm)〕	688	543	625	485

【0135】表15に示すように、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有する酸性染毛料

Mで染毛後に加熱処理した実施例13の毛髪や同じ酸性染毛料Mで染毛後に冷風乾燥した実施例14の毛髪は、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物に代えてその原料であるシリル化加水分解シルクを含有する酸性染毛料Nで染毛後に加熱処理した比較例13の毛髪や同じ酸性染毛料Nで染毛後に冷風乾燥した比較例14の毛髪に比べて、毛髪に艶、潤い、櫛通り性のいずれも評価値が高く、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物が毛髪に艶、潤い、櫛通り性を付与し、特に加熱処理することによって、その効果が高められることが明らかであった。

【0136】また、毛髪のはりの評価結果を示すノットの大きさは、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有する酸性染毛料Mで染毛後に加熱乾燥した実施例13の毛髪が最も大きく、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物に代えてシリル化加水分解シルクを含有する酸性染毛料Nで染毛後に加熱乾燥した比較例13の毛髪の1.10倍、同じ酸性染毛料

Nで染毛後に冷風乾燥した比較例14の毛髪の約1.42倍あった。また、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物を含有する酸性染毛料Mで染毛後に冷風乾燥した実施例14の毛髪のノットの大きさは、シリル化加水分解シルクを含有する酸性染毛料Nで染毛後に加熱乾燥した比較例13の毛髪のノットの大きさより小さいが、酸性染毛料Nで染毛後に冷風乾燥した比較例14の毛髪に比べると約1.12倍あり、シリル化加水分解シルク-シラン化合物共重合組成物は毛髪にはりを付与する作用を有し、その効果は加熱処理することによって向上することが明らかであった。

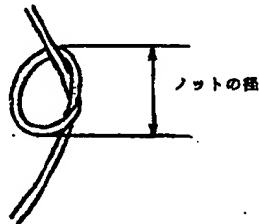
【0137】

【図面の簡単な説明】

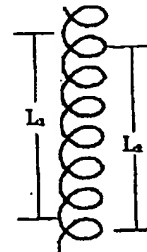
【図1】毛髪のはりの評価を行う際の毛髪のノット（結び目）を模式的に示す図である。

【図2】ウェーブ効率やウェーブ保持率の測定を行う際の毛髪のウェーブの状態を模式的に示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
A61K 7/13

識別記号

FI
A61K 7/13

テーム(参考)

Fターム(参考) 4C083 AB082 AB352 AC022 AC072
AC092 AC102 AC122 AC152
AC182 AC242 AC302 AC352
AC392 AC472 AC482 AC522
AC542 AC552 AC642 AC692
AC772 AC792 AC852 AD092
AD152 AD202 AD282 AD411
AD412 AD432 AD452 CC32
CC33 CC34 CC36 CC38 CC39
DD06 DD23 DD31 EE06 EE07
EE11